

PAT-NO: JP363231254A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63231254 A

TITLE: GAS SENSOR

PUBN-DATE: September 27, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAWABATA, YUKA

AWANO, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP.

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62064204

APPL-DATE: March 20, 1987

INT-CL (IPC): G01N027/12

US-CL-CURRENT: 73/31.06

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a gas sensor which permits mass production and has good characteristics by printing paste contg. fine metal oxide powder and org. metal compd. and calcining the same.

CONSTITUTION: A counter electrode 6, contact pads 9 for the counter electrode as well as contact pads 4 for heating elements are provided on the surface of an insulating substrate 1 such as alumina substrate. A thin metal oxide semiconductor film 7 such as, for example, tin oxide semiconductor film is further formed on the counter electrode 6. A porous metal oxide film 8 is provided atop the thin semiconductor film 7. This porous metal oxide film 8 is formed by printing the paste prepd. by a catalyst deposited with, for example, the oxide of tungsten and copper, ethylhydroxy ethyl cellulose and aluminum resinate with the fine powder of metal oxide such as alumina to a prescribed pattern and calcining the paste after drying.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-231254

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 01 N 27/12識別記号 庁内整理番号  
B-6843-2G

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ガスセンサ

⑮ 特 願 昭62-64204

⑯ 出 願 昭62(1987)3月20日

⑰ 発 明 者 河 端 由 佳 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜  
金属工場内  
⑰ 発 明 者 栗 野 宏 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜  
金属工場内  
⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガスセンサ

## 2. 特許請求の範囲

一对の電極が設けられた絶縁基板と、この絶縁基板上で前記電極間に膜状に形成された金属酸化物半導体と、この金属酸化物半導体上にアルミニウム、ケイ素、ジルコニウムの群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物微粉体と前記の群から選ばれる少なくとも一種の元素の有機化合物とを含む被膜を印刷、熱分解して形成された多孔質の金属酸化物とを具備したことを特徴とするガスセンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明はガスセンサに関する。

(従来技術)

従来から感ガス体として金属酸化物半導体を用いたガスセンサの例が数多く提案されている。

例えば、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム等のn型半導体を用いた場合は、還元性ガスとの接触によりその抵抗が減少することを利用してガスを検知する。逆に、p型半導体を用いた場合には、還元性ガスとの接触により抵抗が増加することを利用する。しかし、半導体のみではこの抵抗の減少または増加は起りにくく、たとえば貴金属や金属酸化物を担持した多孔質の金属酸化物からなる触媒層を半導体の上に重ねたりして用いられる。この場合、例えば金属酸化物を担持させたアルミナ微粉体と塩基性塩化アルミニウム水溶液とからペーストを調製し、これを塗布、焼成するといった方法がとられている。

最近、ガスセンサの小形化や、選択性向上と多機能化のための集積化、製造工程の自動化、バラツキの低減などを目的として、厚膜技術を利用した平板形のガスセンサが注目されている。ガスセンサの平板化のための要素技術としては、たとえば下記のような技術が提案されている。

(1) 厚膜印刷によりヒータと絶縁膜を形成した

発熱体内蔵セラミック多層基板、

還元性ガスとの接触による半導体の抵抗変化は前記のような触媒層や、増感剤を用いたとしても、常温では小さく、しかも緩慢であるので、発熱体により素子を加熱することが不可欠である。平板形の場合、発熱体を基板の裏面に膜状に形成して一体化することが多いが、熱効率を高め、量産性を向上させるために、基板表面状に発熱体、絶縁膜、対向電極、ガス感応膜を積層した構造が提案されている。

- (2) 還元性ガスに感応する金属酸化物半導体薄膜のスクリーン印刷による形成。

ガス感応性金属酸化物半導体の薄膜(膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下)を有機金属化合物の熱分解により形成したガスセンサが広く実用に供されている。これは、リフトオフ法により有機金属化合物の薄膜が形成され、しかるのちに熱分解により金属酸化物薄膜を得たものである。このような薄膜のパターン形成を容易にする

ために、スクリーン印刷可能なペーストが考案され、スクリーン印刷による金属酸化物薄膜の形成が可能になった。

上記の技術を利用した平板形的气体センサでは、前記の触媒層もスクリーン印刷などによってパターンニングすることが求められる。しかし、前記のごとくアルミナ微粉体と塩基性塩化アルミニウム水溶液からなる系は、水の揮発性が高いためにスクリーン印刷用のペーストとするのは適当ではない。また、有機溶剤などを含む有機系を考えた場合、ペーストの粘度、チキソトロピーや、焼成後の膜強度、ガス感応性などに難点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、従来技術では多孔質の金属酸化物からなる触媒層の印刷形成が困難な点に鑑みてなされたもので、粘度、チキソトロピーなどのレオロジー特性や、溶剤の揮発性などの適当なスクリーン印刷可能なペーストを用いて、多孔質の金属酸化物からなる特性良好な触媒層を印刷形成したガスセンサを得ることを目的とするものである。

#### [発明の構成]

(問題を解決するための手段)

本発明に係るガスセンサは、一対の電極が設けられた絶縁基板と、この絶縁基板上で前記電極間に膜状に形成された金属酸化物半導体と、この金属酸化物半導体上にアルミニウム、ケイ素、ジルコニウムの群から選ばれる少なくとも1種類の元素の酸化物微粉体と前記の群から選ばれる少なくとも1種類の元素の有機化合物とを含む被膜を印刷、熱分解して形成された多孔質の金属酸化物とを具備したことを特徴とするものである。

(作用)

本発明は、前記のごとき手段により、印刷性の良好なペーストを用いて、多孔質の金属酸化物からなる膜を印刷形成でき、したがって小形化された高感度・高選択性のガスセンサを高い量産性のもとに提供しうるものである。すなわち、前記のごとき手段によれば、粘度、チキソトロピーなどのレオロジー特性や溶剤の揮発性の適度な印刷可能なペーストを得ることができ、この金属酸

化物微粉体と有機金属化合物を含むペーストを用いて有機被膜を印刷し、乾燥ののちに焼成すれば、有機金属化合物が熱分解して酸化物に変化する。このとき、前記金属酸化物微粉体と結合をつくってバインダとしてはたらき、強固な多孔質金属酸化物膜を形成する。この多孔質金属酸化物膜は、その下層の半導体膜との界面でガスの吸着・離脱を触媒するとともに、半導体膜へのガスの透過に選択性をもたせることにより、このガスセンサをして高感度、高選択性にせしめるものである。

(実施例)

以下、図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。

第1図は、本発明の一実施例の構造の説明図である。例えば、アルミナ基板等の絶縁基板1の表面には対向電極6および対向電極用コンタクトパッド9、ならびに発熱体用コンタクトパッド4が設けられ、前記対向電極6の上層には例えば酸化スズ系半導体膜等の金属酸化物半導体薄膜7が形成され、この半導体薄膜7の上層には多孔質金

属酸化物膜 8 が設けられている。そして、前記発熱体用コンタクトパッド 4 には発熱体用リード線 10 が取り付けられ、前記対向電極用コンタクトパッド 9 には対向電極用リード線 11 が取り付けられている。

つぎに、第 2 図および第 3 図を参照しながら前記ガスセンサの製造方法を説明する。第 2 図は製造工程のフローチャート、第 3 図は、第 1 図の I-I 断面から見た製造工程の説明図である。

まず、ステップ 201 で、絶縁基板 1 の表面に 70 重量%の白金および 30 重量%のタングステンからなる厚膜の発熱体 2 を設ける（第 3 図（a）参照）。

つぎにステップ 202 で、その上にはアルミナの絶縁体 3 を膜状に設ける。その際に、発熱体の両端上にコンタクトパッド 4 を形成するために、絶縁体 3 の当該箇所にはスルーホール 5 を設ける（第 3 図（b）参照）。

ステップ 203 で、膜状絶縁体 3 の上に金の厚膜により一対の対向電極 6 を設ける（第 3 図（c）

参照）。

つづいてステップ 204 では、前記対向電極 6 の上に例えば酸化スズ系半導体薄膜等の金属酸化物半導体薄膜 7 を重ねて形成する（第 3 図（d）参照）。

前記半導体薄膜 7 は、以下のようにしてスクリーン印刷により作成される。ヘキソエートスズとニオブレジネートの有機金属化合物の混合物（原子数比で 100 : 1）を含み、エチルヒドロキシエチルセルロースとテレピン油を含有する均一な溶液系ペーストを調製し、これを所定のパターンに印刷し、120℃で15分間乾燥したのち、600℃の電気炉で10分間焼成する。上記ペースト中の有機金属化合物が熱分解して、金属酸化物半導体薄膜 7 が得られる。

ステップ 205 では前記半導体薄膜 7 の上に多孔質金属酸化物膜を形成する（第 3 図（e）参照）。

この多孔質金属酸化物膜 8 は以下のようにして作成される。まず、アルミナの微粉体を所定量はかりとり、これに例えばタングステン酸アンモニ

ウム水溶液を加えペースト状とし、一定時間かくはんする。こののち乾燥し、焼成する。つぎに、これに硫酸銅水溶液を加え、上記と同様の操作を繰り返す。これでタングステンおよび銅の酸化物を担持した触媒が得られる（以下これを触媒と称する）。

金属酸化物微粉体を含む前記有機被膜の印刷用のペーストは、以下のようにして調製される。まず、ペーストのベースポリマーであるエチルヒドロキシエチルセルロースを、60～80℃に加熱したテレピン油に加えてかくはんする。これが十分に溶解したら、アルミニウムレジネートを加えて十分に混合し、さらに乳鉢上で前記触媒と混合してペーストを得る。このペーストの組成は

触媒	30 重量%
アルミニウムレジネート	20 重量%
テレピン油	47 重量%
エチルヒドロキシ	

エチルセルロース	3 重量%
----------	-------

である。これを所定のパターンに印刷し、120℃

で15分間乾燥したのち、500℃で焼成する。

以上のごとく多孔質金属酸化物膜 8 を形成したのち、ステップ 206 では、多数個どりの基板の場合には各チップに分割したのち、発熱体用コンタクトパッド 4 および対向電極用コンタクトパッド 9 にそれぞれリード線 10 および 11 をとりつけ、チップを実装する（第 3 図（f）参照）。

上記のごとく製造したガスセンサの、各種ガス 500 ppm に対する感度（空気中の抵抗値をガス中の抵抗値で除した値）を第 1 表に示す。なお、発熱体に印加する電圧を調節して、素子温度は 400℃に設定してある。また、従来例として、前記と同じ触媒を塩基性塩化アルミニウム水溶液と混合してなるペーストを用いて製造したセンサのデータを示す。

第1表 ガス500ppmに対する感度

	一酸化炭素	水素	メタン	イソブタン	エタノール	アセトン
実施例	3.7	4.5	1.1	2.8	12.4	14.1
従来例	3.5	4.3	1.1	2.7	12.0	12.1

第1表から、上記本発明の実施例によるセンサは、従来例のセンサとほぼ同等の感度を有していることが明らかである。

なお、リード線をボンディングしたのちに、触媒を含む低粘度のペーストを塗布するという従来例によれば、例えば多孔質アルミナと前記リード線とが接触するために、高湿雰囲気中では酸性のアルミナがリード線の腐食を促進する恐れがある。印刷により、当該多孔質金属酸化物膜をパターン形成すれば、この恐れが軽減される。

また、多孔質金属酸化物膜を形成する際の有機金属化合物の量に関して、例えばアルミニウムレジネートの量が少なすぎると(0.5重量%未満の場合)、多孔質アルミナの膜強度が小さすぎて実用に耐えず、逆に多すぎると(15重量%以上の場合)、当該アルミナがち密になってしまうために、センサとしての感度および応答性が低すぎるので、いずれの場合も適当ではない。

#### [発明の効果]

以上述べたように本発明によれば、多孔質金

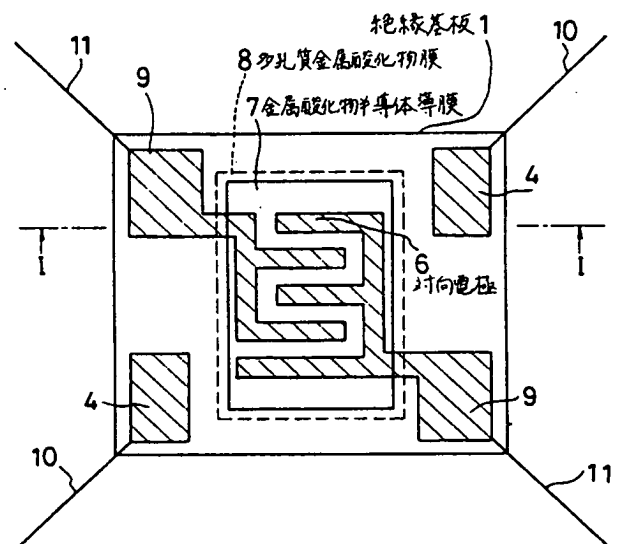
属酸化物膜を形成するに際し、印刷に用いるペーストのポリマーおよび溶剤の選択により、粘度、チキソトロピーなどのレオロジー特性が良好で、溶剤の揮発性が小さい、印刷可能なペーストを得ることができ、また前記ペーストが有機金属化合物を含むことから、強固な多孔質の金属酸化物膜を形成することができる。さらに、前記のごとく形成された多孔質金属酸化物膜は、このガスセンサをして高感度、高選択性にせしめている。さらにそれだけではなく、印刷によって膜厚や細孔分布などの制御が可能であることから、特性のパラツキが軽減できる。そのほか、すべての成膜工程が印刷となりうることから、量産性の著しい向上が可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す平面図、第2図は本発明の一実施例の製造工程のフローチャート、第3図は第1図のI-I断面から見た各製造工程の断面図である。

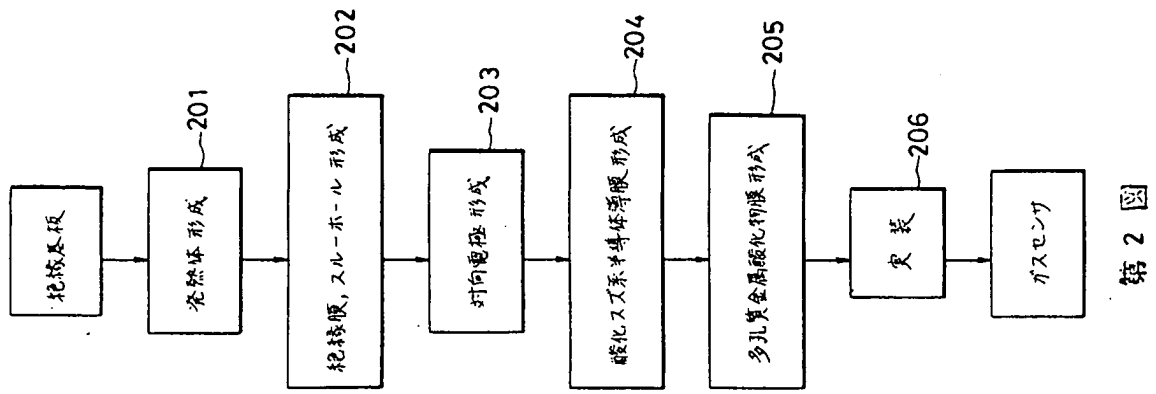
1…絶縁基板、2…発熱体、3…絶縁体、4…

発熱体用コンタクトパッド、5…スルーホール、6…対向電極、7…金属酸化物半導体薄膜、8…多孔質金属酸化物膜、9…対向電極用コンタクトパッド、10…発熱体用リード線、11…対向電極用リード線。

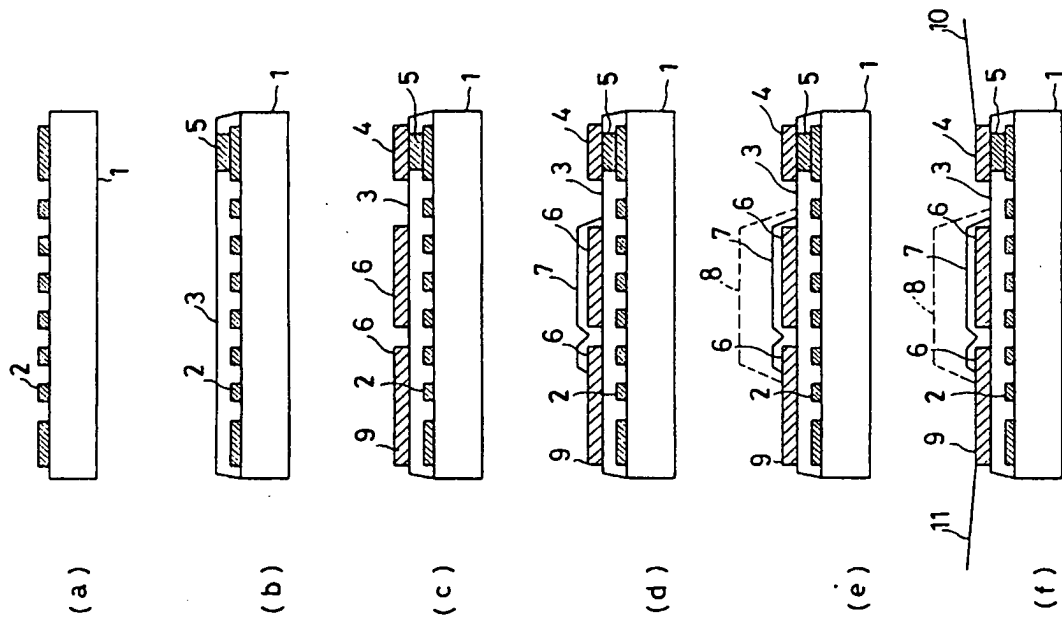


第1図

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第2図



第3図